Aula 2

FUNDAMENTOS DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

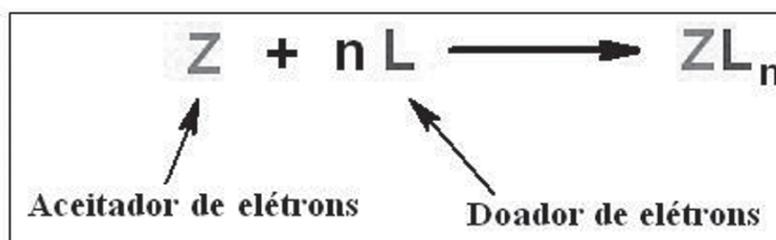
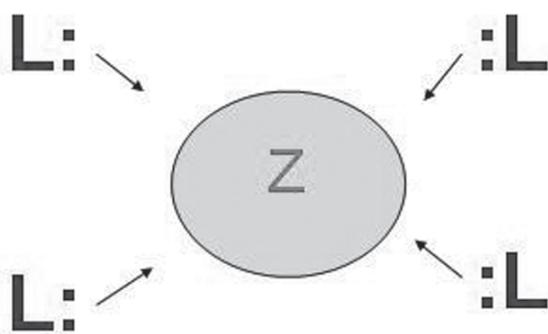
META

Apresentar os fundamentos da química de coordenação.
Apresentar alguns tipos de ligantes e discutir sobre o efeito quelato;
Apresentar as fórmulas e nomes de compostos de coordenação.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Reconhecer compostos de coordenação;
compreender a notação e nomenclatura dos compostos de coordenação.

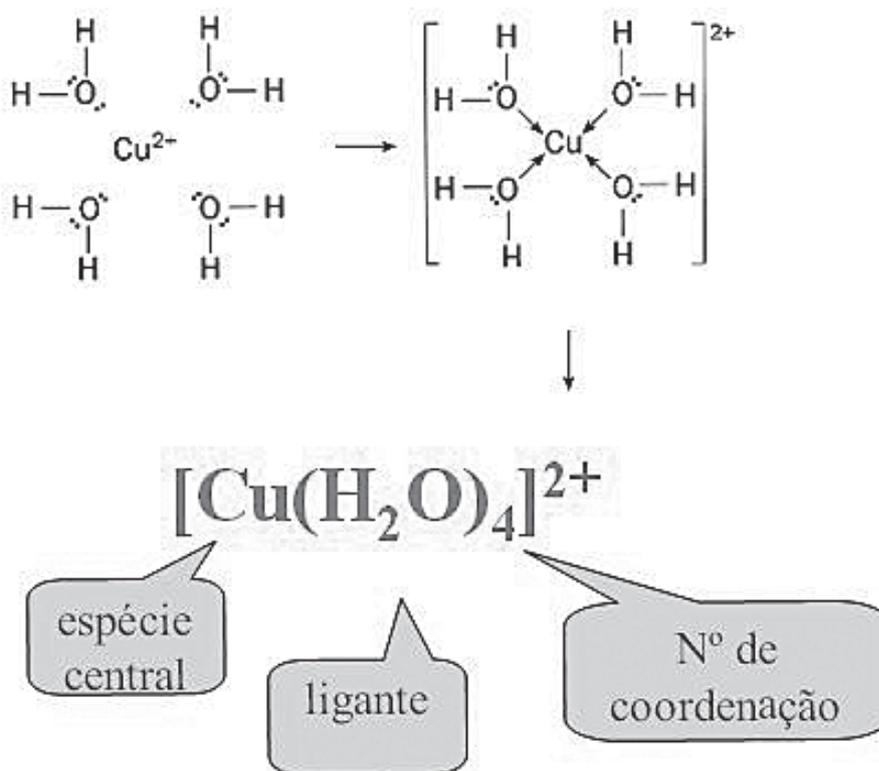
PRÉ-REQUISITO

Conhecer as funções inorgânicas e suas nomenclaturas;
saber os conceitos de ácidos e bases de Lewis;
compreender as teorias que explicam as ligações químicas.

Esquema ilustrando a espécie central (Z), os ligantes (L) e a formação de em um composto de coordenação (ZL_n).

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado um pouco acerca do histórico de compostos de coordenação e introduzimos alguns conceitos acerca da Química de coordenação. Foi apresentada uma definição de compostos de coordenação: são compostos que contém uma espécie central (que pode ser um átomo ou íon metálico ou não) cercado por moléculas ou íons que são conhecidos como ligantes. O termo ligante vem da palavra latina *ligare*, que significa ligar. O conjunto espécie central mais ligante constitui a esfera de coordenação.

Ao longo desta aula, serão descritos características gerais, notação, nomenclatura e algumas propriedades de compostos de coordenação, visando mostrar a importância dos compostos de coordenação para a compreensão da Química e para a produção de substâncias usadas intensivamente no cotidiano.

Ao final desta aula, você deverá saber definir, nomear e escrever as fórmulas dos compostos de coordenação. A notação e nomenclatura dos compostos de coordenação obedecem a um conjunto de regras desenvolvidas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as quais foram traduzidas para a língua portuguesa. Nesta aula serão apresentadas algumas regras básicas que são freqüentemente utilizadas.

Esquema mostrando a notação do complexo $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Os compostos de coordenação, atualmente, recebem as denominações de adutos ou complexos, dependendo das espécies coordenadas serem neutras ou iônicas. Suas propriedades físicas e químicas variam bastante. Por exemplo:

a) Quando em solução alguns se dissociam em suas espécies constituintes, outras permanecem com seus ligantes ligados aos metais;

b) Na forma pura, alguns são estáveis apenas a baixas temperaturas, outros mantêm suas identidades mesmo a altas temperaturas, podendo, até, serem volatilizados;

c) Os que têm elementos de transição como átomo central, algumas vezes são paramagnéticos, enquanto aqueles que têm elementos representativos como átomo central sempre são diamagnéticos.

d) Da mesma forma, os compostos de metais de transição em geral são coloridos, enquanto os elementos representativos são brancos.

Apesar dessas diferenças, existe suficiente convergência nos métodos de preparação, nas estruturas e no comportamento químico, que permite estudar esses compostos como constituintes de uma classe de substâncias: compostos de coordenação.

Os complexos (que também são chamados de íon complexo) são caracterizados por as espécies coordenadas apresentarem carga. Uma notação utilizada é que a espécie central e os ligantes são escritos entre colchetes.

Exemplos: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ que poderia ser escrito como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[PtCl_6]^{2-}$ ou $K_2[PtCl_6]$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ou $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Ag(NH_3)_2]^+$ ou $[Ag(NH_3)_2]Cl$. As espécies dentro do colchete constituem a esfera de coordenação e as que estão fora compõem a esfera externa.

Nestes casos, o balanço de carga iônica é escrito fora dos colchetes. Por exemplo:

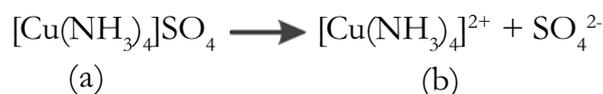
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

O íon Cu^{2+} age como um ácido de Lewis, aceitando 4 pares de elétrons de quatro moléculas de NH_3, o qual atua como base de Lewis.

No caso do complexo de prata, o balanço de carga iônica pode ser visualizado a partir da seguinte reação:

$$Ag^+ + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

Em solução aquosa os compostos de coordenação se dissociam em íon complexo e íons que compõem a esfera externa, por exemplo:

$$\underset{(a)}{[Cu(NH_3)_4]SO_4} \longrightarrow \underset{(b)}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + SO_4^{2-}$$

Se solubilizarmos em água o complexo mostrado em (b), uma pequena fração do cátion complexo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, poderá se dissociar:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \longrightarrow Cu^{2+} + 4NH_3$$

A Tabela 1 abaixo mostra alguns compostos de coordenação, o íon complexo e o número de coordenação.

Tabela 1. Dados relativos de alguns compostos de coordenação.

Composto de coordenação	Íon complexo	Número de coordenação
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	6
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4
$[Ag(NH_3)_2]NO_3$	$[Ag(NH_3)_2]^{+}$	2
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	**$[Fe(CN)_6]^{4-}$**	6

Os adutos são caracterizados por a espécie coordenada apresentar carga elétrica nula, como ocorre nos compostos: $[Co(NH_3)_6Cl_3]$ e $[Fe(CO)_5]$.

ESPÉCIES COORDENADAS

ESPÉCIE CENTRAL

A maioria dos compostos de coordenação tem como espécies centrais elementos metálicos na forma catiônica, que funcionam como ácido de Lewis, como por exemplo, o $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, onde no composto de coordenação a espécie central é o Ti^{3+}. Apesar disto, não são raros os casos em que a espécie central está no estado de oxidação zero, como ocorre no $[Cr(CO)_6]$, onde a espécie central é o Cr^0. Casos em que as espécies centrais estão no estado de oxidação negativo também é encontrado com freqüência, como se dá no $K[V(CO)_6]$, em que a espécie central é o V^-. Já compostos com átomos centrais ametálicos são menos freqüentes podendo ser citados como exemplos o $[F_3B(NH_3)]$, $K[PF_6]$ e o $[O_2SN(CH_3)_3]$, cujos elementos centrais são o boro, o fósforo e o enxofre, respectivamente.

LIGANTES

Os ligantes podem ser espécies aniônicas, moleculares, radicalares ou, muito raramente catiônicos. Os ligantes, que geralmente nos compostos de coordenação funcionam como bases de Lewis, podem se ligar ao átomo central através de um ou mais átomos. Para que isso aconteça, é necessário que esses átomos possuam pares de elétrons que possam fazer ligações coordenativas.

Se a coordenação se faz apenas através de um átomo, o ligante é do tipo monodentado (exemplo: Cl^-, NH_3, piridino, etc.) e são capazes de ocupar apenas um sítio na esfera de coordenação. Se for por dois átomos, o ligante é bidentado (exemplo: $NH_2CH_2CH_2NH_2$, dipiridino, etc.) e assim por diante. A Figura 1 ilustra exemplos de ligantes monodentado, bidentado, tetradentado e hexadentado, onde a coordenação com o metal (M) ocorre através de um, dois, quatro ou seis átomos do ligante, respectivamente.

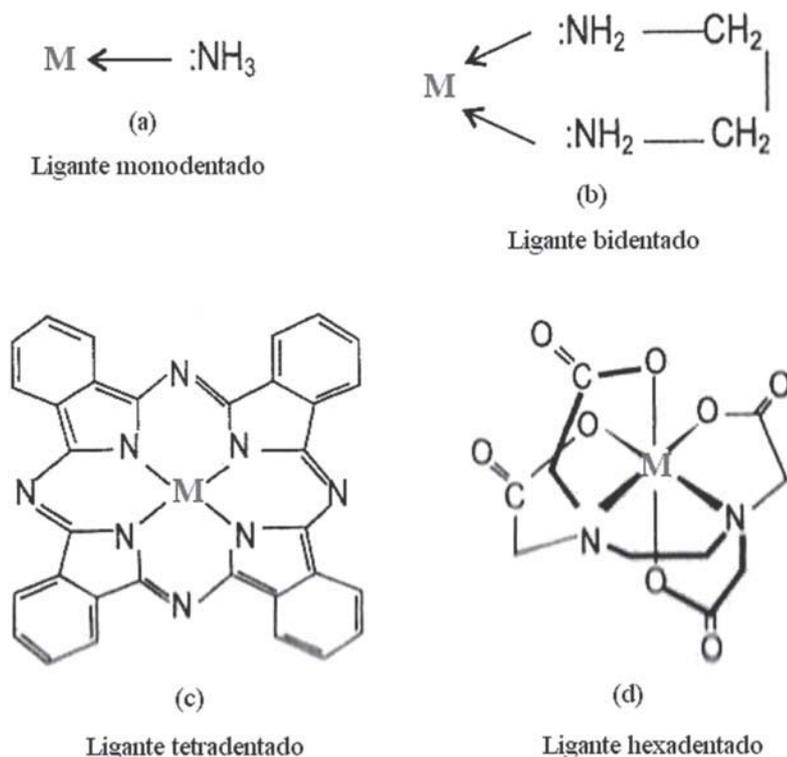



Figura 1. Tipos de coordenação de alguns ligantes.

A Tabela 2 mostra alguns ligantes típicos e seus nomes. Os ligantes podem ser monodentados, bidentados, tridentados, tetradentados, pentadentados, hexadentados ou macrociciclos polidentado.

Alguns ligantes podem ter dois ou mais átomos doadores, podendo coordenar-se simultaneamente a uma espécie central, consequentemente ocupando dois ou mais sítios de coordenação. Eles são chamados de ligantes polidentados ou agentes quelantes. O termo quelante vem da palavra grega chele, "garra". Geralmente, os ligantes polidentados podem formar compostos de coordenação com estruturas anelares envolvendo o átomo central e os ligantes, como pode ser visualizado na Figura 2. O íon etilenodiaminatetraacetato, abreviado como $[EDTA]^{4-}$, é um importante ligante polidentado que tem seis átomos doadores (Figura 2). Este tipo de composto (quelato) é mais estável do que compostos semelhantes que não sejam quelatos.

Tabela 2. Ligantes típicos e seus nomes.

Nome	Abreviatura	Fórmula
Piridina	pi	N:
2,2´- Dipiridina	2,2´-dipi	N N
1,10- Fenantrolina	1,10.-fen	N N
0.Fenileno-Bis(dimetilarzina)	diars	$(CH_3)_2As$ $As(CH_3)_2$
Oxalo ou Oxalato	ox	$^{(-)}O(O=)C{-}C(=O)O^{(-)}$
Etilenodiamina	en	$H_2NCH_2CH_2NH_2$
Dietilenotriamina	dien	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
Trietilenotetraamina	trien	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_{2N}NHCH_2CH_2NH_2$
Propilenodeamina	pn	$H_2NCH_2CH(CH_3)NH_2$
Acetilacetonato	acac	$H_3CCCH{=}CCH_3$ (O, $O^{(-)}$)
Dimetilglioximato	dmg	$H_3CC{-}CCH_3$ (N, N; HO, $O^{(-)}$)
Glicinato	gli	$H_2NCH_2COO^{(-)}$
Etilenodeaminatetraacetato	edta	$^{(-)}OOCH_2C$, $CH_2COO^{(-)}$, NCH_2CH_2N, $^{(-)}OOCH_2C$, $CH_2COO^{(-)}$

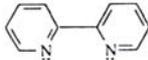
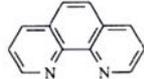
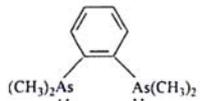
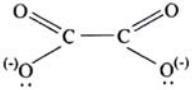
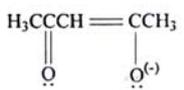
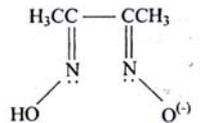
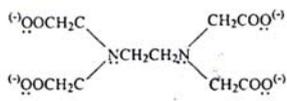
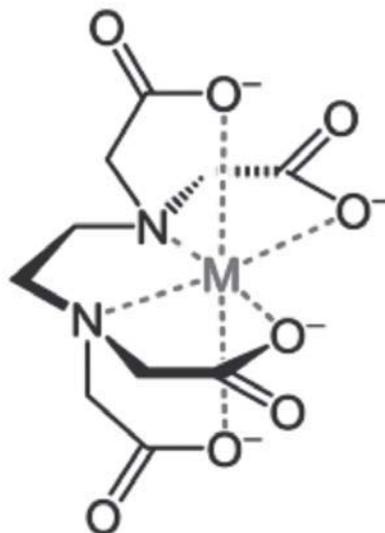



Figura 2. Composto de coordenação contendo EDTA como ligante; M = metal.

FÓRMULAS E NOMES DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Nos dias atuais, são conhecidos milhares de compostos de coordenação. O método sistemático de denominação desses compostos, a nomenclatura dos compostos, deve proporcionar a informação fundamental sobre a estrutura do composto de coordenação. Qual o metal no composto? O átomo do metal está no cátion ou no ânion? Qual é o estado de oxidação do metal? Quais são os ligantes? As respostas a essas perguntas se têm pelas regras da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). São regras que, na essência, generalizam as originalmente propostas por Werner.

Antes da proposição das regras de nomenclatura, em português, para os compostos de coordenação, deve-se estabelecer a formulação correta de tais compostos. Os compostos de coordenação tratados aqui são aqueles que envolvem um elemento central (metal ou não) cercado por ligantes, constituindo a esfera de coordenação.

NOTAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Nessa sessão serão apresentadas as regras mais importantes para se escrever as fórmulas e nomear os compostos de coordenação. Essas regras são de grande importância, uma vez que a sua correta utilização, expressa as espécies constituintes dos compostos, os números de oxidação dos átomos centrais, as estruturas e as formas isoméricas.

Segundo as regras estabelecidas pela IUPAC, nas substâncias de natureza iônica, o cátion deve ser escrito em primeiro lugar, com as entidades coordenadas entre colchetes e os ligantes quando formados por grupos de átomos, entre parênteses. Os ligantes geralmente são escritos junto ao metal central na seguinte ordem: ligantes negativos, ligantes neutros, ligantes positivos. Todos estes em ordem alfabética, conforme o primeiro símbolo de cada grupo.

Vamos tomar como exemplo o composto de coordenação $[PtCl(NO_2)(NH_3)_4]Br_2$; Todas as espécies coordenadas estão dentro do colchetes, logo o ligante Br_2 não faz parte da esfera de coordenação interna. Como estabelecido pela regra, por se tratar de um complexo o cátion é escrito primeiro, neste exemplo o cátion é o $[PtCl(NO_2)(NH_3)_4]^{2+}$ e o ânion é o Br^-. Perceba que os ligantes que são formados por grupos de átomos estão entre parêntese e o ligante Cl^- por não ser formado por grupos de átomos não está. Embora ânion Br^- possa atuar como ligante, no caso deste complexo ele não está atuando como ligante. Neste complexo há três tipos de ligantes (Cl^-, NO_2^- e NH_3), os quais estão listados na

seguinte ordem: os negativos primeiros e dentre os dois negativos o Cl^- em primeiro para cumprir a próxima regra que é de ordem alfabética.

Um outro exemplo que pode ser citado é o $K_3[Fe(CN)_6]$. Neste caso o cátion é o K^+ e o ânion é o $[Fe(CN)_6]^{3-}$. No exemplo anterior o complexo tinha carga positiva e neste exemplo o complexo tem carga negativa, porem em ambos os casos vale a regra de escrever primeiro o cátion e depois o ânion. As espécies coordenadas estão entre colchetes; Logo, os três cátions K^+ não fazem parte da esfera interna. Como existe apenas um tipo de ligante $(CN)^-$, este é escrito após a espécie central.

NOMENCLATURA DOS LIGANTES

A nomenclatura dos compostos de coordenação obedece a um conjunto de regras. Antes de aplicar estas regras é importante saber nomear os ligantes, pois estes recebem uma denominação especial quando fazem parte de um composto de coordenação. Ou seja, uma espécie que pode atuar como ligante poderá ter um nome quando não estiver ligada, mas quando estiver participando do composto de coordenação através de uma ligação, seu nome frequentemente será mudado.

As principais regras usadas para nomear os ligantes são as seguintes:

LIGANTES ANIÔNICOS

Os ânions terminados em **eto**, como por exemplo os haletos e cianetos, quando estão funcionando como ligantes, trocam o sufixo **eto** por **o**:

Espécies	Nome do ânion	Nome do ligante
F^-	Fluoreto	Fluoro
Cl^-	Cloreto	Cloro
Br^-	Brometo	Bromo
I^-	Iodeto	Iodo
Se^{2-}	Seleneto	Seleno
Te^{2-}	Telureto	Teluro
CN^-	Cianeto	Ciano
NH_2^-	Amideto	Amido

Alguns ânions terminados em **ido** trocam o sufixo **ido** por i**o**:

Espécies	Nome do ânion	Nome do ligante
OH^-	Hidróxido	Hidroxio
O^{2-}	Óxido	Oxio
O_2^{2-}	Peróxido	Peroxio

A maioria dos ânions conserva seus nomes usuais:

Espécies	Nome do ânion	Nome do ligante
CO_3^{2-}	Carbonato	Carbonato
NO_3^-	Nitrato	Nitrato
NO_2^-	Nitrito ou nitro	Nitrito ou nitro
ClO_4^-	Perclorato	Perclorato
SO_4^{2-}	Sulfato	Sulfato
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato	Oxalato
CH_3COO^-	Acetato	Acetato
$CH_3COCHCOCH^-_3$	Acetilacetonato	Acetilacetonato (ACAC)

LIGANTES RADICALARES

Muitas das espécies que atuam como ligantes são radicais derivados de hidrocarbonetos. Quando o ligante é um radical derivado de hidrocarbonetos, os seus nomes são mantidos. Alguns exemplos são listados s seguir:

Espécies	Nome do radical	Nome do ligante
CH_3	Metil	Metil (Me)
C_2H_5	Etil	Etil (Et)
C_6H_5	Fenil	Fenil (Ph ou ∅)
C_5H_5	Ciclopentadienil	Ciclopentadienil (Cp)

Por conveniência, para calcular o número de oxidação das espécies presentes nos complexos, radicais como esses, ou outros similares, quase sempre são considerados como aniônicos.

LIGANTES MOLECULARES

As aminas e amidas são frequentemente utilizadas como ligantes. Alguns ligantes moleculares com nomes terminados em **a** conservam os nomes, trocando o **a** por **o**:

Espécies	Nome da espécie	Nome do ligante
C_5H_5N	Piridina	Piridino (Py)
$C_4H_{13}N_3$	Dietilenotriamina	Dietilenotriamino (Dien)
$C_{10}H_8N_2$	Dipiridina	Dipiridino (Dipy)
$C_2H_8N_2$	Etilenodiamina	Etilenodiamino (En)
$P(C_6H_5)_3$	Trifenilfosfina	Trifenilfosfino (PPh_3)

LIGANTES COM NOMES ESPECÍFICOS

Alguns ligantes recebem nomes específicos quando estão coordenados:

Espécies	Nome da espécie	Nome do ligante
H_2O	Água	Áqua
NH_3	Amônia	Amino ou Amin
CO	Monóxido de carbono	Carbonil
NO	Monóxido de nitrogênio	Nitrosil
O_2 (*)	Oxigênio (molecular)	Dioxigênio
N_2 (*)	Nitrogênio (molecular)	Dinitrogênio
H^-	Hidreto	Hidrido

LIGANTES COM MAIS DE UM ÁTOMO COORDENANTE

Os ligantes que tem mais de um átomo que pode fazer a coordenação são chamados de ligantes ambientados. Neste caso, os nomes dependem do átomo coordenante. A seguir são listados alguns destes casos:

Mn	= 25 elétrons	Co	= 27 elétrons
5CO	= 10 elétrons	3CO	= 2 elétrons (CO terminal)
		2CO	= 6 elétrons (CO em ponte
Mn-Mn	= 1 elétron (elétron compartilhado entre os átomos de manganês).	Co-Co	= 1 elétron (elétron comp entre os átomos de cobalto
$Mn_2(CO)_{10}$	= 36 elétrons ⇒ NAE = 36	**$Co_2(CO)_8$**	= 36 elétrons ⇒ NAE = :

Nestes exemplos M refere-se a metal (espécie central) e a notação mostra qual é a espécie ligada ao metal. No primeiro exemplo o ânion tiocianato liga-se a espécie central através do enxofre; Já no segundo exemplo o íon tiocianato liga-se através do nitrogênio. O terceiro e quarto exemplos mostram que o ânion nitrito pode se ligar ao metal através do oxigênio ou através do nitrogênio. Quando a ligação ocorre através do oxigênio o ligante chama-se nitrito, mas quando a ligação é através do nitrogênio o ligante chama-se nitro. Estes ligantes são chamados de ambientados.

NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

ESPÉCIES CATIÔNICAS OU NEUTRAS COM UM SÓ TIPO DE LIGANTE

Os complexos catiônicos e os adutos são nomeados da seguinte forma: primeiro nomeia-se o ligante (seguindo as regras que acabamos de discutir), em seguida coloca-se o nome do átomo central e, finalmente, escreve-se o número de oxidação da espécie central entre parênteses. Tudo deve ser escrito como uma única palavra.

Não é necessário explicitar se o complexo é catiônico ou não.

Fórmulas	**Nomes**
$[Ag(NH_3)_2]^+$	Diaminprata(I)
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Hexamincobalto(III)
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	Hexaaquacromo(III)
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$	Triamimtrinitrocobalto (III)
$[Co(NH_3)_5(CO_3)]^+$	Pentamincarbonatocobalto(III)
$[Ni(CO)_4]$	Tetracarbonilniquel(0)

A nomeação destes compostos de coordenação segue algumas regras que são listadas a seguir:
1. Não se deixam espaços vazios entre as palavras nem entre o nome do composto e o estado de oxidação do átomo central;
2. Usam-se os prefixos **di, tri, tetra, penta,** etc. para indicar o numero de ligantes idênticos presentes; Por exemplo, se há quatro ligantes NH_3 então se escreve tetramin; Se há dois, então escreve-se diamin;
3. O número de oxidação da espécie central é indicado por algarismos romanos entre parênteses;
4. Em complexos catiônicos ou autos não há alteração no nome da espécie central; Por exemplo, no composto $[Ag(NH_3)_2]^+$ a espécie central é a prata, logo no complexo ela deve continuar sendo chamada de prata.

ESPÉCIES ANIÔNICAS COM UM SÓ TIPO DE LIGANTE

Os complexos aniônicos são nomeados seguindo as mesmas regras dos complexos catiônicos e dos adutos. Neste caso também não é necessário explicitar se o complexo é aniônico.

A única diferença em relação ao caso anterior, é que em complexos dessa natureza, ao escrever o nome da espécie central, deve-se mudar a terminação para **ato**. Exemplos:

Fórmulas	Nomes
$[AuCl_2]^-$	Dicloroaurato(I)
$[AlH_4]^-$	Tetrahidridoaluminato(III)
$[Pt(CN)_4]^{2-}$	Tetracianoplatinato(II)
$[Mn(CO)_5]^-$	Pentacarbonilmanganato(-I)
$[Fe(SCN)_6]^{3-}$	Hexatiocianatoferrato(III)
$[Cd(SCN)_4]^{2-}$	Tetratiocianatocadmato(II)
$[UF_7]^{3-}$	Heptafluorouranato(IV)
$[V(CO)_6]^-$	Hexacarbonilvanadato(-I)

Quando o metal central está em estado de oxidação negativo, este é indicado normalmente entre parênteses, como é o caso do exemplo $[Mn(CO)_5]^-$, pentacarbonilmanganato(-I).

ESPÉCIES COM LIGANTES DIFERENTES

Se existem ligantes diferentes num mesmo composto de coordenação esses ligantes são citados em ordem alfabética (sem levar em conta os prefixos), qualquer que seja a sua carga. A seguir são mostrados alguns exemplo:

Fórmulas	Nomes
$[Ir(NH_3)_4Cl_2]^+$	Tetramindicloroirídio(III)
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$	Pentamimclorocobalto(III)
$[Co(an)_3Cl_3]$	Triacetonitrilatriclorocobalto(III)
$[CoCl(CN)(NO_2)(NH_3)_3]$	Triamimcianocloronitrocobalto(III)
$[CdBr_3(H_2O)_3]^-$	Triaquotribromocadmiato(II)
$[Ir(CO)Cl(P\phi_3)_2]$	Carbonilclorobis(trifenilfosfino)irídio(I)

INDICAÇÃO DE ISÔMEROS

Para nomeação de isômeros, coloca-se, antes do nome ou da fórmula, o prefixo indicativo do tipo do isômero, escrito em itálico ou sublinhado, seguido de um hífen. Os isômeros são chamados de meridional (mer), facial (fac), cis e trans e serão discutidos nas próximas aulas.

Alguns exemplos de nomes de compostos de coordenação que contem isômeros são mostrados a seguir:

Fórmulas	Nomes
mer-$[RuCl_3(PEt_3)_3]$	*mer*-triclorotris(trietilfosfino)rutênio(III)
fac-$[RuCl_3(PEt_3)_3]$	*fac*-triclorotris(trietilfosfino)rutênio(III)
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	*cis*-diaminodicloroplatina(II)
trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	*trans*-diaminodicloroplatina(II)

INDICAÇÃO NO NOME CASO O LIGANTES ESTEJA EM PONTE

Se o composto de coordenação contiver dois ou mais átomos metálicos, ele é denominado composto polinuclear. Ou seja, existem compostos com dois ou mais centros de coordenação e com um ou mais ligantes fazendo pontes entre as espécies centrais (Veja um exemplo na Figura 3). Nestes casos, estes ligantes são indicados pela letra grega m, seguida do seu nome. Se houver duas ou mais pontes iguais, estas são indicadas pelos prefixos di-μ, bis-μ, tri-μ, tris-μ, etc.

Os exemplos abaixo ilustram os nomes de compostos de coordenação que contem compostos de coordenação polinucleares e em ponte:

Fórmulas	Nomes
$[(CO)_5Cr\text{-}H\text{-}Cr(CO)_5]^-$	μ-hidrido-bis[(pentacarbonilcromato(0))]
$[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{2+}$	di-μ-hidroxo-bis[tetraquaferro(II)]
$[(NH_3)_4Co(NH_2)O_2Co(NH_3)_4]^{3+}$	μ- amido-μ-peroxo-bis[tetramincobalto(III)]

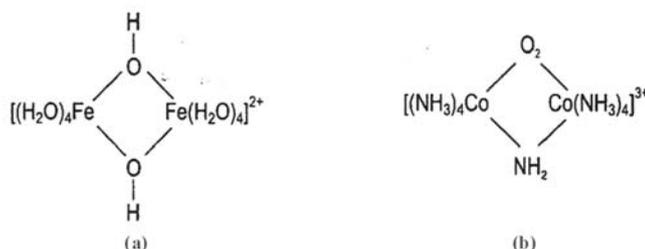



Figura 3. Exemplo de compostos de coordenação com dois centros de coordenação e com mais de um ligante fazendo pontes entre as espécies centrais.

O composto mostrado em (a) é o di-m-hidroxo-bis[tetraquaferro(II)] e o mostrado em (b) é o $[(NH_3)_4Co(NH_2)O_2Co(NH_3)_4]^{3+}$; Ambos são exemplos de compostos de coordenação polinucleares e em ponte:

NOMENCLATURA DE SAIS COMPLEXOS

Quando um íon complexo (positivo ou negativo) se liga a outro íon (que pode ser complexo ou não) de carga oposta, formando uma espécie de carga neutra, a espécie resultante é um sal complexo.

Para se nomear esses compostos, as regras utilizadas são as mesmas utilizadas para a designação de sais comuns. Assim, nas fórmulas os cátions são escritos em primeiro lugar e em seguida escreve-se o ânion. Para se escrever o nome do sal, escreve-se primeiro o nome do ânion e, em seguida, o nome do cátion. A seguir são mostrados alguns exemplo:

Fórmula	Cátion	Ânion	Nomes
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$3Cl^-$	Cloreto de hexaminocobalto(III)
$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO$	$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$	SO_4^{2-}	Sulfato de tetramindiaquacobre(II)
$K_2[PtCl_6]$	$2K^+$	$[PtCl_6]^{2-}$	Hexacloroplatinato(IV) de potássio
$Fe[Fe(CN)_6]$	Fe^{3+}	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	Hexacianoferrato(III) de ferro
$K_2[Co(ONO)(NH_3)_5]$	$2K^+$	$[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2-}$	Pentamimnitritocobaltato(III) de potássio
$K_2[Co(NO_2)(NH_3)_5]$	$2K^+$	$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2-}$	Pentamimnitrocobaltato(III) de potássio
$[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[CuCl_5]^{3-}$	Pentaclorocuprato(II) de hexamincromo(III)

DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DO METAL NO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO

Para determinar o estado de oxidação do metal procede-se da seguinte maneira:

1. Verifique se o ligante é neutro, catiônico ou aniônico. Por exemplo, o NH_3, a H_2O são ligantes neutros, mas o SCN^-, o SO_4^{2-} são ligantes que tem carga -1 e -2, respectivamente;
2. Identifique o composto de coordenação como aduto, complexo ou sal complexo;
3. Proceda ao calculo como mostrado no exemplo a seguir, neste caso o calculo é ilustrado com o complexo $[Pt(CN)_4]^{2-}$ como exemplo:

Trata-se de um complexo aniônico com carga = - 2;

Carga dos ligantes = 4 * (-1) = - 4

Carga do metal (Pt) = x + (-4) = -2, logo a carga do metal é = +2.

Vamos determinar agora a carga do cobre no composto $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_{4:}$

Trata-se de um sal complexo. A carga do cátion ($[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]$) é 2+ e do ânion (SO_4) é - 2; Portanto o complexo tem carga 2+.

Carga dos ligantes = 0 (pois todos os ligantes são neutros);

Carga do metal (Cu) = x + (0) = +2, logo a carga do metal é = +2.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foram apresentadas as regras mais importantes para se escrever as fórmulas e nomear os compostos de coordenação. Essas regras são de grande importância, uma vez que a sua correta utilização, expressa as espécies constituintes dos compostos, os números de oxidação dos átomos centrais, as estruturas e as formas isoméricas.

A notação e nomenclatura dos compostos de coordenação obedecem a um conjunto de regras desenvolvidas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as quais foram traduzidas para a língua portuguesa. Para aplicar estas regras é de fundamental importância saber nomear os ligantes, pois muitos recebem uma denominação especial quando fazem parte de um composto de coordenação. Para nomear um complexo ou aduto, primeiro nomeiam-se os ligantes e depois o elemento central com o respectivo número de coordenação, seguindo as regras estabelecidas.

RESUMO

Os compostos de coordenação podem ser chamados de adutos, complexos ou sais complexos. Os complexos (que também são chamados de íon complexo) são caracterizados por as espécies coordenadas apresentarem carga. Uma notação utilizada é que a espécie central e os ligantes são escritos entre colchetes e a carga é colocada fora do colchete. Exemplos: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$. Os adutos são caracterizados por a espécie coordenada apresentar carga elétrica nula, como ocorre nos compostos: $[Co(NH_3)_6Cl_3]$ e $[Fe(CO)_5]$. Já os sais complexos também têm carga nula só que eles são compostos de um cátion e um ânion, como ilustrado nos exemplos: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ e $[Ag(NH_3)_2]NO_3$.

A maioria dos compostos de coordenação tem como espécies centrais elementos metálicos na forma catiônica, que funcionam como ácido de Lewis. Existem casos em que a espécie central está no estado de oxidação zero ou negativo. Compostos com átomos centrais ametálicos são menos freqüentes, mas já foram relatados.

Os ligantes podem ser espécies aniônicas, moleculares, radicalares ou, muito raramente catiônicos. Os ligantes, que geralmente nos compostos de coordenação funcionam como bases de Lewis, podem se ligar ao átomo central através de um ou mais átomos. Para que isso aconteça, é necessário que esses átomos possuam pares de elétrons que possam fazer ligações coordenativas.

O método sistemático de denominação dos compostos de coordenação, sua notação e nomenclatura, devem proporcionar a informação fundamental sobre a estrutura do composto de coordenação. Tanto a notação quanto a nomenclatura dos compostos de coordenação obedecem a regras desenvolvidas pela IUPAC, as quais foram traduzidas para língua portuguesa. Para aplicar estas regras é de fundamental importância saber nomear os ligantes, pois muitos destes recebem uma denominação especial quando fazem parte de um composto de coordenação.

Para nomear um complexo ou aduto, primeiro nomeiam-se os ligantes e depois o elemento central com o respectivo número de coordenação, seguindo as regras estabelecidas.

ATIVIDADES

1. Mostre a estrutura dos seguintes ânions:
a) etilenodiaminatetraacetato (EDTA); b) 1,10-Fenantrolina; e c) Oxalato.

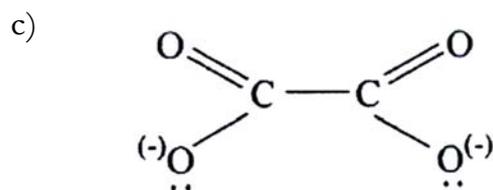
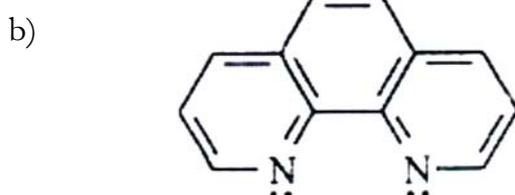
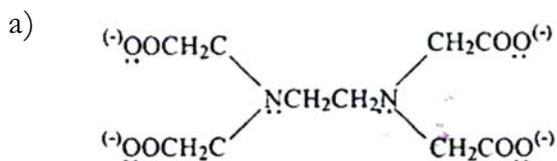
a)

$^{(-)}OOCH_2C$ $CH_2COO^{(-)}$
NCH_2CH_2N
$^{(-)}OOCH_2C$ $CH_2COO^{(-)}$

b)

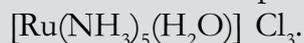
N N

c)

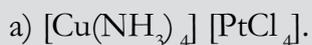
O O
C — C
$^{(-)}O$ $O^{(-)}$

2. Escreva a fórmula de cada um dos seguintes compostos de coordenação:
a) Cloreto de pentamimaquoródio(III)
b) Hexafluorocobaltato(III);

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

2 a) Pelo nome do composto de coordenação percebe-se que se trata de um sal complexo em que primeiro foi escrito o nome do ânion (cloreto), mais a palavra de, e em seguida foi escrito o nome do cátion (complexo). O átomo central está no complexo (ródio) e o estado de oxidação do complexo também foi listado (III). Como os ligantes no complexo são neutros, a carga do complexo também é a carga do íon metálico central, ou seja o estado de oxidação do ródio é +3. Como o sal complexo deve ser neutro, e a carga do complexo é +3, e cada

ânion cloreto tem carga -1, logo são necessários três ânions para compensar as três cargas do complexo. São listados os nomes de dois ligantes no complexo: o amim (NH3) que é listado com o prefixo penta, indicando a quantidade de cinco ligantes deste tipo, e o ligantes aquo, indicando a quantidade de apenas um ligante deste tipo. Logo, a fórmula do composto é:
$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]\ Cl_3$.

2 b) Pelo nome do composto de coordenação percebe-se que se trata de um complexo aniônico, pois o nome do metal central foi mudado para a terminação *ato*. Foi escrito o nome do ligante fluoro e o prefixo hexa que indica a quantidade de seis ligantes do tipo F^-. A carga do complexo também foi indicada como 3^- (pois é um complexo aniônico). Como o ligante fluoro tem carga -1, e tem-se seis ligantes, logo temos seis cargas negavas dos ligantes. Logo a carga do metal é x – 6 = - 3, portanto x = +3. A fórmula do complexo será:
$[CoF_6]^{3-}$.

3. Escreva os nomes de cada um dos seguintes compostos de coordenação:

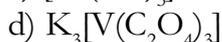
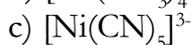
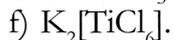
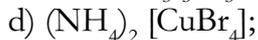
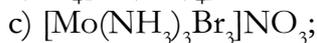
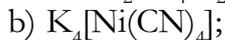
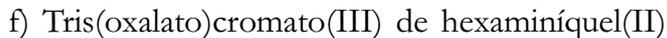
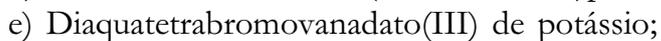
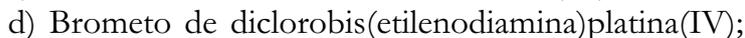
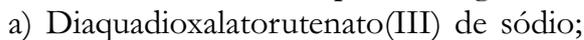
COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

a) $[Cu(NH_3)_4]\ [PtCl_4]$.
b) $[CdBr_4]^{2-}$.
a) Pela fórmula do composto de coordenação percebe-se que se trata de um sal complexo em que primeiro é escrito cátion e em seguida é escrito o ânion (tanto o cátion quanto o ânion são complexos, sendo que um é um complexo catiônico e o outro é um complexo aniônico). Para nomear um sal complexo, primeiro nomeia o ânion e em seguida nomeia-se o cátion. Seguindo as regras de nomenclatura, temos os nomes:
$[PtCl_4]^{2-}$: tetracloroplatinato(II)
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: tetramimcobre(II)
Logo, o nome do composto é:
tetracloroplatinato(II) de tetramimcobre(II)

b) Pela fórmula do composto de coordenação percebe-se que se trata de um complexo aniônico. Para nomear um complexo aniônico, primeiro nomeia o ligante e em seguida nomeia-se o metal central mudando a terminação para *ato*. Seguindo as regras de nomenclatura, temos o nome:
Tetrabromocadmiato(II).

PROXIMA AULA

Aula prática: reações envolvendo compostos de coordenação.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Por que uma molécula de NH_3 pode funcionar como ligante, mas a molécula de BH_3 não?
2. Indique o número de oxidação do metal em cada um dos seguintes compostos de coordenação:
) $Na_2[CdCl_4]$;
b) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
c) $[Ni(CN)_5]^{3-}$
d) $K_3[V(C_2O_4)_3]$
3. Determine o número e o tipo de cada átomo doador em cada um dos compostos de coordenação mostrados na questão 2;
4. Qual é a diferença entre um ligante monodentado e um bidentado?
5. Qual o significado do termo efeito quelato?
6. Dê os nomes aos seguintes compostos de coordenação:
a) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$;
b) $K_4[Ni(CN)_4]$;
c) $[Mo(NH_3)_3Br_3]NO_3$;
d) $(NH_4)_2[CuBr_4]$;
e) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$;
f) $K_2[TiCl_6]$.
7. Escreva as fórmulas para os seguintes compostos de coordenação:
a) Diaquadioxalatorutenato(III) de sódio;
b) Nitrato de hexamincromo(III);
c) Sulfato de tetramincarbonatocobalto(III);
d) Brometo de diclorobis(etilenodiamina)platina(IV);
e) Diaquatetrabromovanadato(III) de potássio;
f) Tris(oxalato)cromato(III) de hexaminíquel(II)
8. Explique porque a formação de uma ligação metal-ligante é um exemplo de interação ácido-base de Lewis.

REFERÊNCIAS

FARIAS, R. F. et al. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed, São Paulo:Edgard Blucher, 1999.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 1976.

COSTA, W. E. **Aspectos básicos sobre compostos de coordenação e funções de onda angulares**. São Luis: editora da UFMA, 2004.